

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

L1 ANSWER 1 OF 2 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 127:221149 CA
TITLE: High-temperature high-pressure preparation of
ethylene/ α -olefin copolymers with narrow
composition distribution
INVENTOR(S): Arai, Koichi; Toshimitsu, Makoto
PATENT ASSIGNEE(S): Tosoh Corp., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 09216916	A2	19970819	JP 1996-25378	19960213 <--

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1996-25378 19960213

AB Title copolymers are prepd. by copolymg. ethylene and C₂₃
 α -olefins in a temp. range from their m.p. to 300° at
300-4000 kg/cm² in the presence of metallocene catalysts in a tubular
reactor, wherein ethylene or its mixts. with C₂₃ α -olefins
are further supplied from the side (against the flow direction of monomer
mixts. in the reactor) of the reactor. Thus, in a tubular reactor (having
3 reaction compartments, 3 inlets of monomer mixts., and 3 inlets of
metallocene catalysts), ethylene/1-hexene (60/40) mixt. was supplied from
the 1st inlet at 15.7 ton/h, the 2nd inlet at 3.5 ton/h, and the 3rd inlet
4.5 ton/h, copolymd. in the presence of metallocene catalysts
(diphenylmethylenecyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride,
N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, and
triisobutylaluminum (molar ratio of Zr/B/Al = 1/1.2/250)) at 220°
and 900 kg/cm² to give a copolymer with m.p. = 96°, d. = 0.908
g/cm³, melt-flow rate 55.1 g/10-min, catalytic activity 1850
kg-polymer/g-Zr, and narrow compn. distribution.

L1 ANSWER 2 OF 2 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

Full Text

ACCESSION NUMBER: 1997-466236 [43] WPIX
DOC. NO. CPI: C1997-148286
TITLE: Production of ethylene - α -olefin copolymers of narrow
composition distribution - by copolymerisation in tube
reactor using metallocene catalyst with monomer feed from
side of reactor..
DERWENT CLASS: A17 A60 E12
PATENT ASSIGNEE(S): (TOYJ) TOSOH CORP
COUNTRY COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG
JP 09216916	A	19970819	(199743)*	12	<--

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
JP 09216916	A	JP 1996-25378	19960213

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1996-25378 19960213

AN 1997-466236 [43] WPIX

AB JP 09216916 A UPAB: 19971030

In production of ethylene/ alpha -olefin copolymers, ethylene and at least 3C alpha -olefin are copolymerised in a tube reactor at from the m.pt. of the copolymer to 300 deg. C, 300-4000 kgf/cm2, in the presence of metallocene catalyst, with feed of monomer of ethylene optionally with alpha -olefin from the side part of the reactor.

ADVANTAGE - Ethylene/ alpha -olefin copolymer in narrow composition distribution can be obtained.

Dwg.0/1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-216916

(43) 公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 210/16	M J M		C 0 8 F 210/16	M J M
4/642	M F G		4/642	M F G

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-25378

(22) 出願日 平成8年(1996)2月13日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 荒井 浩一

三重県四日市市別名3丁目5-1

(72) 発明者 利光 誠

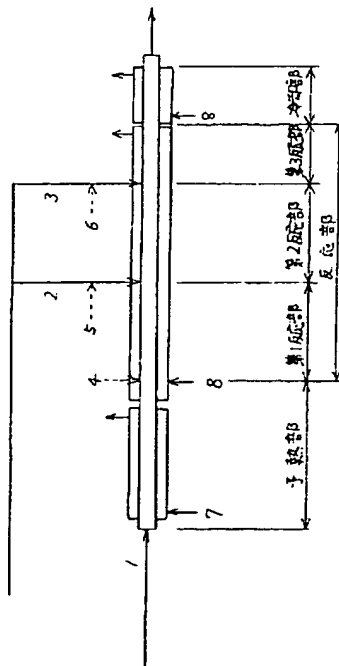
三重県四日市市別名5丁目4-12

(54) 【発明の名称】 エチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 組成分布の広がりの小さい共重合体を得る高温高压法エチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 管式反応器によるエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法において、さらにエチレンまたはエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンの単量体混合物を該反応器中の該単量体混合物の流れ方向に対する側面から供給することを特徴とするエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】メタロセン触媒の存在下、 $300\sim 400\text{ kg f/cm}^2$ の反応圧力、共重合体の融点 $\sim 300^\circ\text{C}$ の反応温度で、エチレンおよび炭素数3以上の α -オレフィンを管式反応器で共重合させるエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法において、さらにエチレンまたはエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンの単量体混合物を該反応器中の該単量体混合物の流れ方向に対する側面から供給することを特徴とするエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】オレフィン重合触媒の存在下、 $300\sim 400\text{ kg f/cm}^2$ の反応圧力、共重合体の融点 $\sim 300^\circ\text{C}$ の反応温度で、エチレンおよび炭素数3以上の α -オレフィンを反応器で共重合させ、得られた反応混合物を $40\sim 300\text{ kg f/cm}^2$ に減圧し、分離器で密度差によって未反応単量体混合物を共重合体から分離し、該未反応単量体混合物を冷却することで、それに同伴された共重合体を析出させ、新たな分離器にて析出した共重合体を分離することによって未反応単量体を回収し、得られた未反応単量体を原料エチレンおよび炭素数3以上の α -オレフィンと共に反応器へ供給することからなるエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法（以下、「高温高圧法エチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法」という。）が知られている。

【0002】本発明は触媒としてメタロセン触媒を使用し、反応器として管式反応器を使用する高温高圧法エチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法に関するものである。

【0003】（本明細書における「融点」とは、示差走査型熱量計内で試料を 200°C で5分間熔融させた後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で温度を 30°C まで下げて固化させ、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温させて得られる吸熱曲線の最大ピーク温度をいう。）

【0004】

【従来の技術】ところで、高温高圧法エチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法において、共重合反応の進行に伴って発生する反応熱は反応収率と密接な関係があり、反応熱を除去すればするほど反応収率は高くなる。攪拌機付き槽型反応器を使用する場合、反応熱は反応器の様式による伝熱の制約上、外部からの強制的な除去が困難であることから、反応熱の除去は反応原料の顕熱および外部への放熱の合計相分しかできず、反応収率は比較的低い（重量基準での反応収率は約 $10\sim 15\%$ ）。一方、反応器に管式反応器を使用する場合、攪拌機付き槽型反応器の場合のような伝熱の制約が小さいので、反応熱は外部からの強制的な除去が可能であり、攪拌機付き槽型反応器を使用する場合に比べて高い反応収率（重量基準での反応収率は約 $15\sim 25\%$ ）が得られ

る。

【0005】一方、エチレンと α -オレフィンとの共重合反応において、エチレンの反応速度は α -オレフィンの反応速度よりも非常に大きい、すなわち共重合体の生成の際、優先的にエチレンが消費されるので、エチレンと α -オレフィンとの単量体混合物中における α -オレフィン濃度は反応の進行に伴って高くなる。これは反応器の様式によってその差があり、例えば、攪拌機付き槽型反応器では完全混合に近い攪拌を行っているので反応器内の α -オレフィン濃度は均一であるのに対して、管式反応器では攪拌機がなく、しかも、管内径に対する管長が非常に大きいので反応器内の流れは押し出し流れとなっており、その α -オレフィン濃度は反応器入口から出口（単量体混合物の流れの上流側から下流側）に向かって増加する濃度勾配を持つ。そのため、管式反応器の入口付近では高密度の共重合体が生成、該反応器の出口付近では低密度の共重合体が生成して、結果的に該反応器から得られる共重合体はこれらのブレンド物となり、その組成分布は攪拌機付き槽型反応器よりも広がったものになりやすい。さらに、周知のように共重合体の分子量は α -オレフィン濃度の増加に伴って低下するので、共重合体の分子量分布も攪拌機付き槽型反応器よりも広がったものになりやすい。このような傾向は、性状の異なる共重合体を生成するような活性点を数種類も持つと言われる一般的なチーグラ系触媒では顕著である。

【0006】従って、高温高圧法エチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法において、反応器に管式反応器を使用する場合、攪拌機付き槽型反応器に比べて高い反応収率が得られる反面、共重合体の組成分布および分子量分布は広がったものとなりやすい。また、触媒としてメタロセン触媒を使用する場合、該共重合体の組成分布および分子量分布の広がり、なかでも、組成分布の広がりにはメタロセン触媒で得られる共重合体の特徴、すなわち、透明性、耐衝撃性、ブロッキング性等を低下させてしまうことになるので好ましくない。

【0007】特開平5-202131号公報は、反応器に管式反応器を用いた圧力 $500\sim 5000$ バールおよび反応温度 $40\sim 320^\circ\text{C}$ の条件下におけるラジカル重合反応によって得られるエチレンホモポリマーおよびエチレンコポリマーについてのみの記載であり、イオン共重合反応、特にメタロセン触媒を使用する場合の上記の問題点については解決されていない。また、特開平5-310831号公報では、単一の反応器中で、それぞれ異なる反応性比を有する2種類以上の異なるメタロセン触媒を供給してポリエチレンとエチレン/ α -オレフィン共重合体を同時に生成させることで、分子量、重量分率等に関して所望のポリマーを容易かつ簡単に得ることを開示しているが、管式反応器を使用する場合の上記の問題点については解決されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の課題の解決、すなわち触媒としてメタロセン触媒を管式反応器に用いる高温高压法エチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法において、該反応器へのエチレンおよび炭素数3以上の α -オレフィンの供給方法を工夫し、組成分布の広がり小さい共重合体が得られる方法の提供を目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、メタロセン触媒の存在下、 $300\sim 4000\text{ kg f/cm}^2$ の反応圧力、共重合体の融点 $\sim 300^\circ\text{C}$ の反応温度で、エチレンおよび炭素数3以上の α -オレフィンを管式反応器で共重合させるエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法において、さらにエチレンまたはエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンの単量体混合物を該反応器中の該単量体混合物の流れ方向に対する側面から供給することとを特徴とするエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法に関するものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明に用いる管型反応器の一例を図1によって説明する。管式反応器は一般の形状のものでよく、管長は $50\sim 1000\text{ m}$ で、管径に対する管長の比は $1000\sim 50000$ で、好ましくは $2000\sim 40000$ である。反応器内の反応混合物の平均滞留時間は $30\sim 300$ 秒で、好ましくは $30\sim 120$ 秒である。該管式反応器は連続した構造であるが、機能毎に予熱部、反応部、冷却部の3つに区分でき、予熱部ではエチレンと α -オレフィンとの単量体混合物を加熱媒体によって予熱し、反応部では冷却媒体で反応熱を除去しつつ、触媒の供給による共重合反応にて共重合体を得て、冷却部では未反応単量体混合物および共重合体からなる反応混合物を冷却媒体によって強制的に冷却している。

【0012】エチレンまたはエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンの単量体混合物の供給は、該反応器中の該単量体混合物の流れ方向に対する側面から供給する方法であり、具体的には該反応器の1～5箇所へ分配しながら供給するのが好ましく、図1では供給ライン2～3の2箇所に供給している。これらの供給箇所の数は多いほど、反応器内の α -オレフィン濃度はより均一化、すなわち、得られる共重合体の組成分布の広がり小さくなるが、5箇所を越えると各供給箇所に対する該単量体混合物の供給量のバランス制御が難しくなる。また、各供給箇所における供給量は、単量体混合物の流れの上流にある反応器の先端から予熱部を経由して供給される量の $1/80\sim 1$ 倍の量が好ましく、特に $1/50\sim 2/3$ 倍の量が好ましい。各供給量が予熱部を経由して供給される量の $1/80$ 倍の量より小さいと得られる共重合体の組成分布を小さくする効果が小さく、各供給量が予熱部を経由して供給される量の1倍の量より大きいと各反応部における反応温度の制御が難しくなる。各供給箇

所の間隔は、各供給箇所への該単量体混合物の供給量、供給する触媒の反応特性などによって異なるが、反応器の管長の $1/15\sim 1/2$ 倍の長さが好ましく、特に $1/10\sim 1/3$ 倍の長さが好ましい。各供給箇所の間隔が反応器の管長の $1/15$ 倍より小さいと各反応部ごとの反応熱の除去が難しくなり、一方、各供給箇所の間隔が反応器の管長の $1/2$ 倍より大きいと各反応部中で得られる共重合体の組成分布が広がりやすくなる。

【0013】予熱部を経由して供給されるもの以外の単量体混合物は、予熱することなく反応部に供給し、その顕熱によって反応熱を除去することができる。そのときの供給温度は、反応熱の効率的な除去、すなわち反応収率を向上させて高い生産速度を得ようとする $30\sim 100^\circ\text{C}$ が好ましく、特に $30\sim 70^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0014】予熱部の加熱媒体および冷却部の冷却媒体としては特に限定はないが、例えば、熱水あるいはスチームを用いることができ、その温度は得られる共重合体の流動性および伝熱時の熱損失を考慮すると、共重合体の融点 $+10\sim 60^\circ\text{C}$ が好ましく、特に共重合体の融点 $+10\sim 40^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0015】反応部は触媒の供給箇所ごとに、さらに分割して呼ぶことができ、図1では3つの反応領域を有する反応部、すなわち触媒の供給ライン4から5までを第1反応部、触媒の供給ライン5から6までを第2反応部、触媒の供給ライン6から冷却部までを第3反応部と以後呼称する。

【0016】得られる共重合体の組成分布の広がりをより小さくするために、実用的な触媒の種類も考慮して、2～4種類の下記式(1)の関係を満足するメタロセン触媒を管式反応器中の単量体混合物の流れの上流側より下記式(1)中の k の小さい順に個別に供給する方法を併用してもよい。ここで、好ましい触媒とは、同一の該反応器を用い、触媒の種類が異なる以外は同一の反応条件下において、各々触媒をそれぞれ使用することによって得られる共重合体の密度の小さいものから数えて k 番目のものの密度($D^k\text{ g/cm}^3$ で表す)と $k-1$ 番目のものの密度($D^{k-1}\text{ g/cm}^3$ で表す)が、 k が2以上のいずれのときも

$$0.003 \leq D^k - D^{k-1} \leq 0.02 \quad (1)$$

好ましくは

$$0.003 \leq D^k - D^{k-1} \leq 0.01$$

(本発明における「共重合体の密度」とは、JIS K 6760に準じて測定したものをいう。)の関係を満足する各触媒である。このような触媒の供給方法は、管式反応器中の単量体混合物の流れの上流側から下流側に向かって増加する α -オレフィン濃度勾配を考慮して、単量体混合物の流れの上流側には低密度の共重合体を得られる触媒を、単量体混合物の流れの下流側には高密度の共重合体を得られる触媒を選択して使用することで、該反応器から得られる共重合体の組成分布の広がりをより

小さくできることを意味する。従って、各触媒によってそれぞれ得られる共重合体の密度が上記の関係を満足しなければ、組成分布の広がり小さい共重合体を得るための補助的な方法としての効果は小さい。また、該触媒を個別に供給すると、グレード移行に伴う各触媒の供給比率の変更が一時的な温度制御の不安定化を伴わずに容易に行えて、さらに各触媒の供給箇所毎に異なる反応温度をとることも可能となる。触媒の供給は触媒の供給ラインより単独で供給してもよいが、触媒活性の向上を図るために、触媒の供給ラインをエチレンまたはエチレンと α -オレフィンの単量体混合物の供給ラインと合流させ、触媒を該単量体混合物中に十分に分散させながら反応器に供給する方法を用いてもよい。図1では触媒の供給ライン4~6は3箇所、その内、供給ライン5と6はエチレンまたはエチレンと α -オレフィンの単量体混合物の供給ライン2と3にそれぞれ合流させている。さらに、各触媒の供給比率は特に限定されないが、例えば2種類の触媒を使用する場合は10:1~1:10が好ましく、特に5:1~1:5が好ましい。

【0017】反応条件は上述のとおり、通常、採用されている条件でよい。すなわち、第1、第2および第3反応部の反応温度は共重合体の融点~300℃で、供給する触媒の活性を重視する場合は、融点~250℃が好ましい。また、反応圧力は300~4000 kgf/cm²であるが、生産コストを考慮すると500~3000 kgf/cm²が好ましい。

【0018】本発明で用いるメタロセン触媒は、例えばa) 周期表4族の遷移金属を含む遷移金属化合物、b) プロトン酸、ルイス酸、イオン化イオン性化合物またはルイス酸性化合物、およびc) 周期表1族、2族、13族、SnまたはZnのいずれかを含む有機金属化合物か

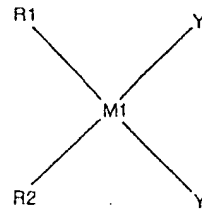
らなる触媒であるが、これに限定されるものではない。

【0019】本発明において用いられる周期表4族の遷移金属を含む遷移金属化合物は、下記一般式(2)、

(3)

【0020】

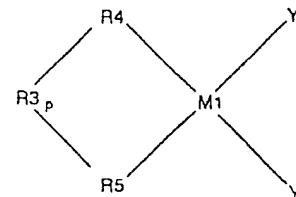
【化1】



(2)

【0021】

【化2】

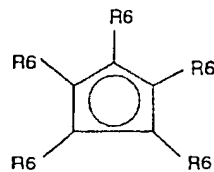


(3)

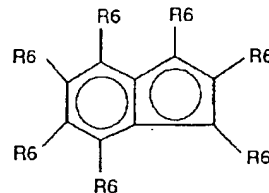
【0022】【式中、M1はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、Yは各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、または炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基であり、R1、R2は各々独立して下記一般式(4)、(5)、(6)または(7)

【0023】

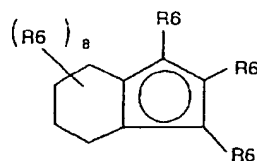
【化3】



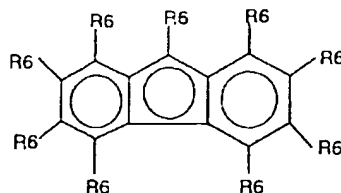
(4)



(5)



(6)

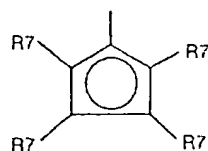


(7)

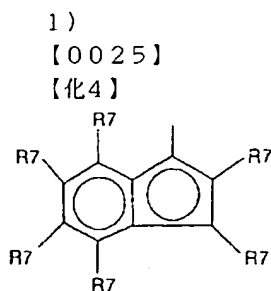
【0024】(式中、R6は各々独立して水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アミノ基若しくは酸素含有

炭化水素基、炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基またはハロゲンで

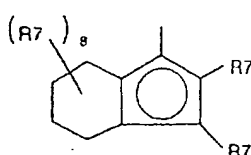
ある。)で表される配位子であり、該配位子はM1と一緒にサンドイッチ構造を形成し、R4、R5は各々独立して下記一般式(8)、(9)、(10)または(1



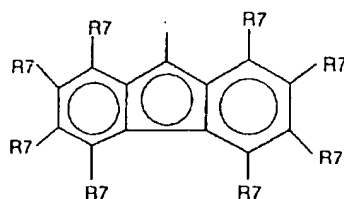
(8)



(9)



(10)

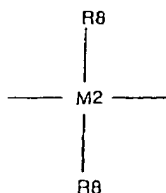


(11)

【0026】(式中、R7は各々独立して水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アミノ基若しくは酸素含有炭化水素基、炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基またはハロゲンである。)で表される配位子であり、該配位子はM1と一緒にサンドイッチ構造を形成し、R3は下記一般式(12)

【0027】

【化5】



(12)

【0028】(式中、R8は各々独立して水素原子、炭素数1~20のアルキル基、または炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基であり、M2は炭素原子、珪素原子、ゲルマニウム原子または錫原子である。)で表され、R4およびR5を架橋するように作用しており、pは1~5の整数である。]で表される。

【0029】前記一般式(2)または(3)で表される化合物としては、例えば、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(メチルシク

ロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(インデニル)チタニウムジクロライド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(インデニル)ハフニウムジクロライド、メチレンビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、メチレンビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、メチレンビス(ブチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、メチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)チタニウ

イル(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)ジル
コニウムジクロライド、ジエチルシランジイル(シクロ
ペンタジエニル-2, 7-ジメチル-9-フルオレニ
ル)ジルコニウムジクロライド、ジエチルシランジイル
(シクロペンタジエニル-2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-
フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジエチル
シランジイルビス(2, 4, 5-トリメチルシクロペン
タジエニル)ハフニウムジクロライド、ジエチルシラン
ジイルビス(3-メチルシクロペンタジエニル)ハフニウ
ムジクロライド、ジエチルシランジイルビス(4-*tert*-
ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル)ハフニウ
ムジクロライド、ジエチルシランジイルビス(テトラメ
チルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、
ジエチルシランジイルビス(インデニル)ハフニウムジ
クロライド、ジエチルシランジイルビス(2-メチル-
インデニル)ハフニウムジクロライド、ジエチルシラン
ジイルビス(テトラヒドロインデニル)ハフニウムジク
ロライド、ジエチルシランジイル(シクロペンタジエニ
ル-9-フルオレニル)ハフニウムジクロライド、ジエ
チルシランジイル(シクロペンタジエニル-2, 7-ジ
メチル-9-フルオレニル)ハフニウムジクロライド、
ジエチルシランジイル(シクロペンタジエニル-2, 7-
ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル)ハフニウムジク
ロライド、ジフェニルシランジイルビス(2, 4, 5-
トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロラ
イド、ジフェニルシランジイルビス(2, 4-ジメチル
シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ジフ
ェニルシランジイルビス(3-メチルシクロペンタジエ
ニル)チタニウムジクロライド、ジフェニルシランジイ
ルビス(4-*tert*-ブチル-2-メチルシクロペンタジエ
ニル)チタニウムジクロライド、ジフェニルシランジイ
ルビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウ
ムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(インデ
ニル)チタニウムジクロライド、ジフェニルシランジイ
ルビス(2-メチル-インデニル)チタニウムジクロラ
イド、ジフェニルシランジイルビス(テトラヒドロイン
デニル)チタニウムジクロライド、ジフェニルシランジ
イル(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)チタ
ニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロ
ペンタジエニル-2, 7-ジメチル-9-フルオレニ
ル)チタニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル
(シクロペンタジエニル-2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-
フルオレニル)チタニウムジクロライド、ジフェニル
シランジイルビス(2, 4, 5-トリメチルシクロペン
タジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシ
ランジイルビス(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニ
ル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイ
ルビス(3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウ
ムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(4-*tert*-
ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニ

ウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(2-メチル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-2, 7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-2, 7-ジ-メ-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(3-メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(4-メ-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル)

[HL1₁] [M2R5₄]

(式中、Hはプロトンであり、L1は各々独立してルイス塩基であり、1は0<1≤2であり、M2はホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R5

[C] [M2R5₄]

(式中、Cはカルボニウムカチオンまたはトロピリウムカチオンであり、M2はホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R5は各々独立して炭素数6~20のハロゲン置換アリール基である。)で表される化合物である。

【0032】イオン化イオン性化合物は、下記一般式(15)

[M3L2_m] [M2R5₄] (15)
[M2R5₃]

(式中、M2はホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R5は各々独立して炭素数6~20のハロゲン置換アリール基である。)で表される化合物である。

【0034】本発明の触媒の構成成分として用いられる一般式(13)で表されるプロトン酸、一般式(14)で表されるルイス酸、一般式(15)で表されるイオン化イオン性化合物または一般式(16)で表されるルイス酸性化合物は、上記の遷移金属化合物をカチオン性化合物にしうる化合物であり、生成したカチオン性化合物に対して弱配位および/または相互作用するが、反応しない対アニオンを提供する化合物である。

【0035】一般式(13)で表されるプロトン酸の具体例として、ジエチルオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチルオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラメチレンオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ヒドロニウムテトラキス(ペンタフル

ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(インデニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(2-メチル-インデニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-2, 7-ジメチル-9-フルオレニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-2, 7-ジ-メ-ブチル-9-フルオレニル)ハフニウムジクロライド等のジクロル体および上記4族遷移金属化合物のジメチル体、ジエチル体、ジヒドロ体、ジフェニル体、ジベンジル体等を例示することができる。

【0030】本発明に用いられるプロトン酸は、下記一般式(13)

(13)

は各々独立して炭素数6~20のハロゲン置換アリール基である。)で表される化合物である。

【0031】ルイス酸は、下記一般式(14)

(14)

(式中、M3は周期表の2族、8族、9族、10族、11族または12族から選ばれる金属の陽イオンであり、L2はルイス塩基またはシクロペンタジエニル基であり、mは0≤m≤2であり、M2はホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R5は各々独立して炭素数6~20のハロゲン置換アリール基である。)で表される化合物である。

【0033】ルイス酸性化合物は、下記一般式(16)

(16)

オロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ-n-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジエチルオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、ジメチルオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、テトラメチレンオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、ヒドロニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、トリ-n-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0036】一般式(14)で表されるルイス酸としては、具体的にはトリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、トロピリウムテトラキス

(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリビリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0037】そして、一般式(15)で表されるイオン化イオン性化合物としては、具体的にはリチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等のリチウム塩、またはそのエーテル錯体、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等のフェロセニウム塩、シルバーテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、シルバーテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等の銀塩 $M5R16_n$

[式中、M5は周期表1族、2族、13族、SnまたはZnの元素である。R16は各々独立して水素原子、炭素数1~20のアルキル基若しくはアルコキシ基、または炭素数6~20のアリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アルキルアリール基若しくはアルキルアリールオキシ基であり、少なくとも1つのR16は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、または炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基である。nはM5の酸化数に等しい。]で表される化合物である。

【0040】前記一般式(17)で表される化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリアミルアルミニウム、ジメチルアルミニウムエトキサイド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、ジイソプロピルアルミニウムエトキサイド、ジ-n-プロピルアルミニウムエトキサイド、ジイソブチルアルミニウムエトキサイド、ジ-n-ブチルアルミニウムエトキサイド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ-n-プロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジ-n-ブチルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。

【0041】上記のa)周期表4族の遷移金属を含む遷移金属化合物、b)プロトン酸、ルイス酸、イオン化イオン性化合物またはルイス酸性化合物、およびc)周期表1族、2族、13族、SnまたはZnのいずれかを含む有機金属化合物から触媒を調製する方法としては、例えば、これらの化合物を不活性な溶媒中で混合する方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、触媒においてプロトン酸、ルイス酸、イオン化イオン性化合物またはルイス酸性化合物の量は、遷移金属化合物に対して0.1~100倍molとするのが好まし

等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0038】一般式(16)で表されるルイス酸性化合物の具体的な例として、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(2,3,4,5-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボラン、フェニルビス(パーフルオロフェニル)ボラン、トリス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0039】本発明において用いられる周期表1族、2族、13族、SnまたはZnを含む有機金属化合物は、下記一般式(17)

(17)

く、特に0.5~30倍molとすることが好ましい。さらに、有機金属化合物の量は特に限定されないが、好ましくは遷移金属化合物に対して1~10000倍molである。

【0042】本発明において共重合する炭素数3以上の α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン等を挙げることができ、これらの1種を用いても2種以上混合してもよい。また、 α -オレフィンは上記のものに限定されるものではない。

【0043】

【実施例】本発明を実施例、比較例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ制限されるものではない。

【0044】実施例および比較例に記載のエチレン/ α -オレフィン共重合体の諸物性は、下記の方法により測定した。

【0045】(a)メルトフローレート(MFR)は、JIS K7210に準じ、190℃、荷重2.16kgの条件下で測定した。

【0046】(b)共重合体の組成分布の指標である組成分布指数Rは、下記の式で算出した。

【0047】 $R = Q_m / V_m$

上記、式中の Q_m は、示差走査型熱量計(DSC)[パーキンエルマー(株)製、DSC-7]を用いて、DSC内で試料を200℃で5分間溶解させた後、10℃/分の速度で温度を30℃まで下げて固化させ、10℃/分の速度で昇温させて得られた吸熱曲線から求めた試料の単位質量当たりに対する融解熱量であり、式中の V_m は、その吸熱曲線から求めた試料の単位質量当たりに対するピーク電位差である。

【0048】実施例1

高温高圧法のエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造プロセスにおいて、管長が800m、管内径に対する管長の比が27000、触媒の供給ラインが3箇所、エ

チレンと α -オレフィンの単量体混合物の供給ラインを3箇所有する管式反応器を用いた。3箇所の触媒の供給ラインの内、1つは図1のように触媒のみが該単量体混合物の流れの上流にある反応器の先端より120m下流の位置から反応器へ供給され、残りの2つは該単量体混合物の供給ラインと合流して後、反応器に供給されるようになっている。また、3箇所の該単量体混合物の供給ラインの内、1つは該単量体混合物の流れの上流にある反応器の先端（本流）であり、残りの2つはそれぞれ反応器の先端から270m、400m下流の位置である。反応器への該単量体混合物の供給温度は40℃で、予熱部の加熱媒体および反応部と冷却部の冷却媒体に120℃のスチームを用いて、予熱部に単量体混合物を80℃まで加熱、各反応部にメタロセン触媒①を連続的に供給、反応圧力を900kgf/cm²、各反応部の反応温度を220℃、反応器内の反応混合物の平均滞留時間を100秒にして連続的に重合し、冷却部の反応混合物を210℃まで冷却した後、得られた共重合体は分離器にて未反応単量体混合物と分離し、分離器下部の押出機を経て、ペレットとして排出した。得られた共重合体の生産速度は4.3t/hであった。メタロセン触媒①にはジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリイソブチルアルミニウムをホウ素／ジルコニウムのモル比が1.2、アルミニウム／ジルコニウムのモル比が250で、ジルコニウム濃度650 μ mol/lに調製したトルエン溶液を用いた。

【0049】実施例2

第1反応部への単量体混合物の供給量が16.2t/h、第2反応部への単量体混合物の供給量が3.0t/hで供給し、第1反応部の反応温度が180℃、第2反応部の反応温度が200℃とした以外は実施例1と同様に行った。得られた共重合体の生産速度は4.2t/hであった。

【0050】実施例3

第1反応部への単量体混合物の供給量が19.7t/h、第2反応部への単量体混合物の供給量が1.0t/h、第3反応部への単量体混合物の供給量が3.0t/hで供給し、第2および第3反応部にメタロセン触媒②を用いて、メタロセン触媒①／メタロセン触媒②の供給比率1／1で連続的に供給した以外は実施例1と同様に行った。得られた共重合体の生産速度は4.3t/hであった。メタロセン触媒②には、ジフェニル（シクロペンタジエニル）〔（2-ジメチルアミノ）フルオレニル〕ジルコニウムジクロライド、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリイソブチルアルミニウムをホウ素／ジルコニウムのモル比が1.2、アルミニウム／ジルコニウムのモル比が250で、ジルコニウム濃度650 μ mol/l

に調製したトルエン溶液を用いた。さらに、D¹をメタロセン触媒①のみを使用した場合に得られた共重合体の密度とし、D²をメタロセン触媒②のみを使用した場合に得られた密度とすると、D¹は0.9071g/cm³で、D²は0.9119g/cm³で、D²-D¹は0.0048g/cm³であった。

【0051】実施例4

第1反応部への単量体混合物の供給量が14.0t/h、第2反応部への単量体混合物の供給量が4.6t/hで供給し、反応圧力を500kgf/cm²、各反応部の反応温度を230℃、 α -オレフィンとして1-ブテンを用いて、反応器入口の α -オレフィン濃度を50mol%にした以外は実施例1と同様に行った。得られた共重合体の生産速度は4.3t/hであった。

【0052】比較例1

第1反応部への単量体混合物の供給量が23.7t/hであり、第2および第3反応部へ単量体混合物を供給しない以外実施例1と同様に行った。得られた共重合体の生産速度は4.4t/hであった。

【0053】各例の結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

	各反応器の触媒供給			各反応器への単量体混合物の供給量 t/h			反応圧力 kgf/cm ²	各反応器の反応温度 °C			反応器入口の α -1ヘキセン濃度 mol%	触媒活性 kg α -1ヘキセン/ gZr	11% α -1ヘキセン共重合体			
	第1	第2	第3	第1	第2	第3		第1	第2	第3			MFR g/10min	密度 g/cm ³	融点 °C	組成分布 指数R wt%/wt%
実施例1	①	①	①	15.7	3.5	4.5	900	220	220	220	1-ヘキセン	1850	55.1	0.908	96	257
実施例2	①	①	①	16.2	3.0	4.5	900	180	200	220	1-ヘキセン	2020	26.4	0.909	97	240
実施例3	①	②	②	19.7	1.0	3.0	900	220	220	220	1-ヘキセン	1650	26.1	0.910	99	193
実施例4	①	①	①	14.0	4.6	4.5	500	230	230	230	1-ヘキセン	1640	19.9	0.903	89	253
比較例1	①	①	①	23.7	0	0	900	220	220	220	1-ヘキセン	1300	56.8	0.907	94	290

触媒供給①: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}(\text{Me})_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2/1\text{-Bu}_3\text{Al}$, Zr/B/A1 (モル比) = 1/1, 2/250, Zr濃度 = 650 $\mu\text{mol/l}$
 触媒供給②: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})[(2\text{-Me}_2\text{N})\text{Flu}]\text{ZrCl}_2/\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}(\text{Me})_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2/1\text{-Bu}_3\text{Al}$, Zr/B/A1 (モル比) = 1/1, 2/250, Zr濃度 = 650 $\mu\text{mol/l}$

【0055】

【発明の効果】以上の結果のように、触媒としてメタロセン触媒を管型反応器に用いる高温高压法エチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法において、エチレンおよび炭素数3以上の α -オレフィンを該反応器へ供給する供給方法を工夫することで、組成分布の広がり小さい共重合体を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の管型反応器の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1, 2, 3: エチレンおよび α -オレフィンの単量体混合物の供給ライン
- 4, 5, 6: 触媒の供給ライン
- 7: 加熱媒体の供給ライン
- 8: 冷却媒体の供給ライン

【図1】

